Über einige Verbindungen der Vanadinsäure.

Von **Karl Ritter v. Hauer,**

Vorstand des chemischen Laboratoriums der k. k. geologischen Reichsanstalt.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. November 1859.)

Schon vor längerer Zeit habe ich der kaiserlichen Akademie eine Abhandlung über zweifach vanadinsaure Salze vorgelegt, welche im XXI. Bande der Sitzungsberichte abgedruckt wurde. Einiges Materiale, das ich theils Herrn Hofsecretär Hocheder, theils meinem Freunde Patera verdanke, setzte mich in Stand diese Arbeit wieder aufnehmen zu können, und ich erlaube mir die in dieser Richtung erzielten weiteren Erfahrungen hier mitzutheilen.

Ein mittlerweile von Schafařík veröffentlichter Aufsatz „Über einige Vanadinverbindungen und die Stellung des Vanadins im Systeme" [1]) enthält unter mehreren interessanten und wichtigen Beobachtungen auch die Angabe, dass in den von Patera dargestellen Rohvanadinsalzen (gerbsaures Vanadinoxyd) sich neben anderen Verunreinigungen auch viel wolframsaures Alkali befinde.

Als Ausgangspräparat für die Darstellung der in der oben citirten Abhandlung aufgeführten Vanadinsalze diente ein schon ziemlich reines, von Patera isolirtes Ammoniaksalz, dessen weitere Verarbeitung keine Schwierigkeiten darbot. Als er mir indessen später eine Quantität jener Niederschläge zusendete, welche durch Fällung der Laugen von gerösteten Uranerzen, mit Gerbsäure und Soda erhalten werden, erregte die beträchtlich darin vorkommende Menge der Wolframsäure auch meine Aufmerksamkeit und verursachte wesentliche Schwierigkeiten in der Reindarstellung der vanadinsauren Salze.

Wolfram wurde bisher in den Uranpecherzen nicht nachgewiesen, scheint aber in nicht unbeträchtlicher Quantität darin vorzukommen, nach der Menge zu schliessen, in welcher es sich in den

---

[1]) Sitzungsberichte der kais. Akademie, October 1858, S. 1 — 17.

ausgelaugten Röstproducten concentrirt vorfindet. Jedenfalls ist die Menge desselben weit überwiegend im Vergleiche des Vorkommens von Vanadin. Es ist daher auffallend, dass die Gegenwart des Wolframs in den Uranerzen übersehen wurde, während jene an Vanadin längst durch Wöhler bekannt geworden ist. Die ohnedies beträchtliche Anzahl der bekannten, das Uran in seinen Erzen begleitenden fremden Stoffe wird hierdurch noch um einen vermehrt.

Von allen diesen Stoffen ist es insbesonders die Wolframsäure, die sich hartnäckig durch die verschiedensten Trennungsmanipulationen mitschleppt. Selbst in gut krystallisirten, zweifach vanadinsauren Salzen fand ich häufig noch einen beträchtlichen Gehalt an Wolframsäure, welche erst bei wiederholtem Umkrystallisiren, besonders wenn es unter Zusatz freier Essigsäure geschieht, daraus vollkommen abgeschieden werden kann. Das beigemischte wolframsaure Salz bleibt dann bei dem jedesmaligen Auflösen als ein blassgelbes, krystallinisches Pulver zurück. Da die zweifach vanadinsauren Salze trotz eines Gehaltes an Wolframsäure, wenn dieser nicht zu hoch ist, in schönen, gut ausgebildeten Krystallen auftreten und diese Säure selbst in solche leicht lösliche vanadinsaure Salze übergehen kann, deren Basen wie Kalk oder Strontian mit der Wolframsäure allein sehr schwer lösliche Verbindungen bilden, so gewinnt es fast den Anschein, als ob in den vanadinsauren Salzen ein Theil der Säure durch Wolframsäure vertreten werden könnte. Es würde dies sehr zu Gunsten der Ansicht sprechen, die Vanadinsäure wie bisher als VO_3 zu betrachten. Um dies durch hinlängliche analytische Daten zu constatiren, bedürfte es indessen einer grösseren Menge Materiales, als sie auch diesmal mir zu Gebote stand.

Zur Verarbeitung der früher erwähnten Rohvanadinsalze fand ich es zweckmässig, die darin enthaltene Gerbsäure erstlich durch Glühen zu zerstören, weil bei unmittelbarer Schmelzung mit Salpeter zur völligen Verbrennung der Gerbsäure eine zu grosse Quantität des letzteren angewendet werden muss und man daher eine ganz unnütz voluminöse Schmelzmasse erhält, und dies um so mehr, als in den Rohsalzen ohnedies eine grosse Quantität Alkali enthalten ist. Die geglühte Masse wurde mit heissem Wasser gut ausgelaugt. Der hierbei zurückbleibende Rückstand, der noch stark kohlehältig ist, wurde nochmals geglüht, dann mit etwas Salpeter geschmolzen, mit Wasser ausgekocht und diese Flüssigkeit mit der erst erhaltenen

vereinigt. Nach dem Concentriren der Flüssigkeit auf ein kleines Volumen wurde sie mit überschüssigem Salmiak versetzt, das gefällte vanadinsaure Ammoniak in zweifach saures Salz verwandelt, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus essigsäurehältigem Wasser gereinigt. Anfänglich erhält man kleine undeutliche Krystalle, wie solche in meiner ersten Abhandlung beschrieben wurden. Bei weiterem Eindampfen wird die Mutterlauge intensiv roth gefärbt und es schiessen sehr grosse, prachtvoll roth gefärbte Krystalle eines sauren Ammoniaksalzes an, die viel leichter löslich als erstere sind.

Die Vanadinsäure ist bezüglich ihrer specifischen Eigenschaften, wozu ihre leichte Schmelzbarkeit, ihr ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen beim Erkalten und ihre durchscheinende dunkelbraunrothe Farbe gehört, sehr empfindlich gegen geringe Verunreinigungen. Ein kleiner Gehalt an Wolframsäure oder an einem fremden Metalloxyde genügt, um sie schwer schmelzbar, nicht krystallinisch beim Erkalten zu machen, und ihr nach dem Erstarren eine schwarze oder braune Farbe zu verleihen.

Da mir bei meiner ersten Arbeit die Gegenwart der Wolframsäure in den aus den Uranerzen dargestellten vanadinhältigen Producten noch nicht bekannt war, so erschien es in Anbetracht der gewonnenen neueren Erfahrungen nöthig, auch die damals untersuchten Salze einer abermaligen analytischen Prüfung zu unterziehen. Die Salze wurden diesesmal durch Wechselzersetzung von zweifach vanadinsaurem Ammoniak und der betreffenden Chlorverbindung dargestellt; früher war zweifach vanadinsaures Natron oder Kali hiezu angewandt worden. Ich gebrauchte ferner die Vorsicht, die erhaltenen Verbindungen umzukrystallisiren, bevor sie analysirt wurden.

Das Umkrystallisiren der zweifach vanadinsauren Salze erfordert eigenthümliche Vorsichtsmassregeln, wenn es ohne Zersetzung geschehen soll. Man muss sie nämlich mit einer grossen Menge warmen Wassers übergiessen und anhaltend damit digeriren, am Besten im Wasserbade, da die Auflösung nur langsam erfolgt. Versucht man die Auflösung durch rasches Erhitzen zu beschleunigen, so findet unfehlbar eine partielle Zersetzung Statt, indem Vanadinsäure ausgeschieden wird, und dies um so leichter, wenn eine andere freie Säure zugegen ist; in geringerem Grade bei Gegenwart von Essigsäure, in höherem, wenn eine der stärkeren Säuren zugegen ist.

Die Zerlegung findet immer an der erhitzten Stelle am Boden Statt. Nach stattgefundener Auflösung, wozu es viel Wasser bedarf, muss die Lösung gleichwohl wieder auf ein kleines Volum gebracht werden, um die Krystallisation zu bewirken.

Dass diese Salze bei der ursprünglichen Darstellung durch Wechselzersetzung sich aus einer viel verdünnteren Lösung abscheiden als beim nachherigen Umkrystallisiren, mag darin seinen Grund haben, dass auch die sauren Vanadinsalze gleich den neutralen bei gleichzeitiger Gegenwart anderer ammoniakalischer oder alkalischer Verbindungen weniger löslich sind als in reinem Wasser.

Die meisten zweifach vanadinsauren Salze haben endlich die Eigenschaft, leicht übersättigte Lösungen zu bilden.

Folgende Verbindungen wurden analysirt:

1. Zweifach vanadinsaures Natron.

1·289 Gramm verloren beim Erhitzen 0·351 Gramm = 27·23 Procent Wasser, also analog der früher gefundenen Zusammensetzung, die zur Formel

$$NaO \,.\, 2\, VO_3 + 9\, HO$$

führte, und welche in 100 Theilen verlangt: 27·25 Wasser.

2. Barytsalz.

Die früheren analytischen Daten führten zu der Formel:

$$3\, BaO \,.\, 5\, VO_3 + 19\, HO$$

welche in 100 Theilen 19·80 Wasser verlangt.

0·688 Gramm der neuerlichst dargestellten Krystalle verloren beim Schmelzen 0·139 Gramm = 20·200 Procent Wasser.

Auf diese Verbindung beziehen sich die von Grailich gelieferten krystallographischen Bestimmungen [1]).

3. Zweifach vanadinsaurer Strontian.

Es war früher nach der Form:

$$SrO \,.\, 2\, VO_3 + 9\, HO$$

zusammengesetzt gefunden worden mit 16·29 Procent Strontian und 25·47 Procent Wasser.

1·284 Gramm verloren diesmal 0·321 Gramm beim Erhitzen = 25·00 Procent Wasser und gaben 0·393 Gramm schwefelsauren Strontian = 17·26 Procent Strontian.

---

[1]) Siehe dessen von der kais. Akademie gekrönte Preisschrift.

4. Zweifach vanadinsaurer Kalk.

Ich habe dieses Salz durch Mischen der Lösungen von Chlorcalcium mit zweifach vanadinsaurem Ammoniak dargestellt. Es ist die am leichtesten lösliche Verbindung der Vanadinsäure mit den Erden. Die Krystalle lassen sich zu bedeutender Grösse aufziehen und sind luftbeständig.

Die Analyse lässt sich auf zweifache Weise bewerkstelligen, und zwar je nachdem gleichzeitig der Wassergehalt bestimmt werden soll oder nicht. Im ersteren Falle schmilzt man die durch Erhitzen entwässerte Masse mit kohlensaurem Natron, digerirt die Schmelze mit Wasser und löst sie dann vollständig durch Zusatz verdünnter Essigsäure. Die hierauf mit Ammoniak neutralisirte Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak vermischt. Es setzt sich der Kalk vollständig und vanadinsäurefrei ab. Für den zweiten Fall löst man die gewogene Menge des gepulverten Salzes in Wasser. Man übergiesst das Pulver auf einmal mit viel heissem Wasser und rührt, ohne weiter zu erwärmen, so lange um, bis Alles gelöst ist.

Auf diese Weise werden alle Salze am Leichtesten ohne Zersetzung gelöst. Die gelbe Lösung wird mit Ammoniak digerirt, wodurch sie sich entfärbt, und hierauf der Kalk wie früher durch oxalsaures Ammoniak abgeschieden. Hier lässt sich die Vanadinsäure direct durch Abdampfen des Filtrates und Glühen bestimmen. Die auf diesen Wegen erzielten Resultate waren folgende:

1·750 Gramm verloren durch Erhitzen 0·479 Gramm = 27·37 Procent Wasser.

0·937 Gramm verloren 0·253 Gramm = 27·00 Procent Wasser.
0·830 „ „ 0·228 „ = 27·46 „ „

0·803 Gramm gaben 0·126 Gramm kohlensauren Kalk = 8·77 Procent Kalk.

0·557 Gramm gaben 0·093 Gramm kohlensauren Kalk = 9·34 Procent Kalk.

Hieraus ergibt sich die Formel:

$$CaO \,.\, 2\, VO_3 + 9\, HO.$$

		Theorie:		Versuch:		
1 Äquivalent	CaO	28	9·51	8·77	9·34	
2 „	VO_3	185·2	62·95			
9 „	HO	81	27·53	27·37	27·00	27·46
		293·2	99·99			

Das Salz verhält sich beim Erhitzen wie alle vorherigen, es schmilzt sehr leicht und ist im geschmolzenen Zustande fast unlöslich in Wasser. Die Farbe der Krystalle ist mehr gelbroth mit dem, den sauren Vanadinsalzen eigenthümlichen goldgelben Flächenschimmer. Es scheint, dass die drei Salze des Natrons, Strontians und Kalkes, welche gleiche chemische Constitution haben, auch die gleiche Krystallgestalt besitzen dürften.

5. Zweifach vanadinsaure Magnesia.

Die zweifach vanadinsaure Magnesia ist ein ziemlich schwer lösliches Salz, doch aber viel leichter löslich als das Barytsalz. Es wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung von zweifach vanadinsaurem Ammoniak mit schwefelsaurer Magnesia und Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Die Analyse lässt sich wie die des Kalksalzes auf zweifache Weise bewerkstelligen, indem man nämlich das geglühte Salz mit Soda schmilzt, die geschmolzene Masse in Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure auflöst und mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron fällt, oder indem man die ungeglühten Krystalle in Wasser löst, mit Ammoniak bis zur Entfärbung digerirt und die Magnesia als phosphorsaure niederschlägt. Die Auflösung der Krystalle erfordert alle früher angegebenen Vorsichtsmassregeln, da es beim Erhitzen leichter noch als die anderen Salze Vanadinsäure ausscheidet.

1·486 Gramm verloren beim Erhitzen 0·382 Gramm = 25·70 Procent Wasser.

1·111 Gramm verloren 0·282 Gramm = 25·42 Procent Wasser.

1·151 „ „ 0·296 „ = 25·71 „ „

1·486 „ gaben 0·259 „ pyrophosphorsaure Magnesia = 6·25 Procent Magnesia.

0·942 Gramm gaben 0·190 Gramm pyrophosphorsaure Magnesia = 7·22 Procent Magnesia.

Dies führt zu der Formel:

$$MgO \,.\, 2\,VO_3 + 8\,HO.$$

		Theorie:		Versuch:		
1 Äquivalent	MgO	20	7·21	6·25	7·22	
2 „	VO_3	185·2	66·81			
8 „	HO	72	25·97	25·70	25·42	25·71
		277·2	99·99			

Wegen seiner geringeren Löslichkeit ist es schwierig, das Salz in grösseren Krystallen zu erhalten. Die Mutterlauge dieser Krystalle gibt schliesslich noch ein anderes saures Magnesiasalz, wie es scheint, dreifach saures, das viel löslicher ist und mehr Wasser enthält.

Mit der genaueren Untersuchung dieser und mehrerer anderer dreifach vanadinsaurer Salze bin ich noch nicht zum Abschlusse gelangt und behalte mir die Mittheilung für eine spätere Sitzung der kaiserlichen Akademie vor.

6. Vanadinsäure-Hydrat.

Versetzt man die concentrirte Lösung eines zweifach vanadinsauren Salzes mit Salpetersäure, so entsteht ein voluminöser braunrother Niederschlag, der besonders vor dem völligen Trocknen sehr dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrate gleicht. Dieser Niederschlag bildet sich in grösster Menge, wenn man heisse Lösungen mit concentrirter Salpetersäure versetzt, oder nach dem Zusatz der letzteren die Lösung anhaltend erwärmt. Ob dieser Niederschlag ein reines Hydrat der Vanadinsäure oder eine Verbindung der letzteren mit einer kleinen Menge der ursprünglich in der Lösung enthalten gewesenen Basis sei, konnte ich nicht mit voller Bestimmtheit feststellen, da auch nach langem Auswaschen noch eine kleine Menge derselben darin aufzufinden war.

Bekanntlich zeigen die Lösungen der wolframsauren Alkalien ein ganz ähnliches Verhalten bei Einwirkung von Salpetersäure, und es sind über die Natur dieser Niederschläge dieselben verschiedenen Ansichten bekannt gemacht worden.

Die Wahrscheinlichkeit spricht indessen dafür, dass diese Niederschläge Hydrate der Säuren seien, da Verbindungen mit so vielfachen Säure-Äquivalenten nicht gut denkbar sind. Dieses Zurückhalten kleiner Mengen von Kali, Natron etc. ist so vielen voluminösen Niederschlägen, z. B. den Hydraten der Thonerde, des Eisenoxydes etc., eigen und besteht wohl nur in einer Adhäsion, nicht aber in einer wirklichen chemischen Verbindung.

Das Hydrat der Vanadinsäure kann mit warmem Wasser ohne Veränderung ausgewaschen werden. Bei zu langem Waschen mit heissem Wasser verwandelt es sich in eine schleimige Masse, die theilweise durch's Filten geht und beim Erkalten der filtrirten

Flüssigkeit sich wieder in Flocken ausscheidet. Wie lange man auch wäscht, läuft das Wasser immer gelb gefärbt ab, da dieser Niederschlag in reinem Wasser viel löslicher ist als die geglühte Säure. Nach dem Trocknen an der Luft, was sehr lange dauert, bildet es ein braunes Pulver, das 16·8 Procent Wasser enthält. Es ist daher

$$VO_3\ 2\ HO.$$

Auch der auf gleiche Weise aus wolframsauren Alkalien entstehende Niederschlag enthält nach Anthon zwei Äquivalente Wasser.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde das Hydrat =

$$HO\ .\ VO_3$$

gefunden, da 9·2 Procent Wasser darin enthalten waren.

Das Vanadinsäure-Hydrat wird in frischgefälltem Zustande von Ammoniak fast augenblicklich gelöst; die wasserfreie Säure hingegen löst sich darin nur nach anhaltendem Digeriren.

7. Dreifach vanadinsaures Ammoniak.

Es wurde Eingangs erwähnt, dass die Mutterlauge des zweifach vanadinsauren Ammoniaks tief roth gefärbt werde und viel leichter lösliche, grosse, rothe Krystalle absetze. Diese prachtvollen Krystalle, die schönste aller vanadinsauren Verbindungen, sind dreifach vanadinsaures Ammoniak.

Die Umstände, unter welchen es entsteht, sind mir nicht hinlänglich bekannt, um direct die Art der Darstellung anzugeben. Es trat zumeist nach mehrmaligem Umkrystallisiren des zweifach sauren Salzes auf, wobei wahrscheinlich etwas Ammoniak entweicht, wohl wie bei dem Übergange des einfach molybdänsauren in zweifach molybdänsaures Ammoniak.

Berzelius beschrieb zweifach vanadinsaures Ammoniak als in grossen, morgenrothen Krystallen sich bildend, ohne indessen eine Analyse desselben auszuführen; es waren wahrscheinlich dieselben Krystalle wie die eben in Frage stehenden.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0·652 Gramm gaben geglüht 22·39 Procent Gewichtsverlust = 77·61 Procent Vanadinsäure.

0·411 Gramm gaben 23·11 Procent Glühverlust = 76·89 Procent Vanadinsäure.

0·753 Gramm gaben 22·84 Procent Glühverlust = 77·16 Procent Vanadinsäure.

0·652 Gramm gaben durch Einleiten der flüchtigen Bestandtheile in Salzsäure 0·103 Gramm Chlorammonium = 5·40 Procent Ammoniak.

1·022 Gramm gaben mittelst Platinchlorid nach dem Verfahren von Varentrapp 0·269 Gramm Platin = 4·53 Procent Ammoniak.

Das Mittel dieser Bestimmungen beträgt:

4·96 Procent Ammoniak, 77·22 Procent Vanadinsäure, 17·82 Procent Wasser. Dies führt zu der Formel:

$$H_4NO \,.\, 3\,VO_3 + 6\,HO.$$

		Theorie:		Versuch:
1 Äquivalent	H_3N	17	4·75	4·96
3 „	VO_3	277·8	77·64	77·22
7 „	HO	63	17·60	17·82
		357·8	99·99	100·00

Die Krystalle des dreifach vanadinsauren Ammoniaks lassen sich zu bedeutender Grösse aufziehen. Ich besitze Krystalle, die mehrere Gramm schwer sind und mehr als einen halben Zoll im Durchmesser haben.

Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser entsteht beim Erkalten anfänglich zumeist etwas zweifach saures Salz, dann dieselben Krystalle; auch bei Gegenwart freier Essigsäure.

Es verliert schon bei mässigem Erhitzen Ammoniak und Wasser bei Ausschluss der Luft ohne zu schmelzen, mit Beibehaltung der Form. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Krystalle luftbeständig.